



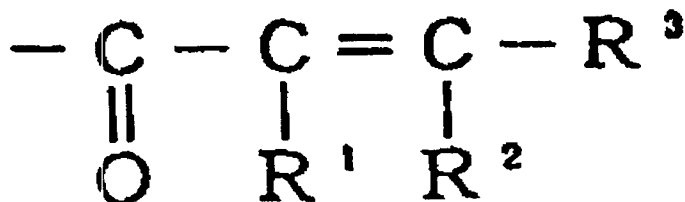
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C10M 141/08, 141/10, 129/74, 135/22, 137/04 // C10N 30:06, 40:20</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/38939</p> <p>(43) 国際公開日 1999年8月5日(05.08.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/00182</p> <p>(22) 国際出願日 1999年1月20日(20.01.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/16270 1998年1月29日(29.01.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光興産株式会社(IDEMITSU KOSAN CO., LTD.)(JP/JP) 〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 高木史明(TAKAGI, Fumiaki)(JP/JP) 阿部和明(ABE, Kazuaki)(JP/JP) 〒299-0293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba, (JP) 山中雅巳(YAMANAKA, Masami)(JP/JP) 〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo, (JP) 菅野法仁(KANNO, Norihito)(JP/JP) 市谷克実(ICHITANI, Katsumi)(JP/JP) 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 Chiba, (JP)</p>	<p>(74) 代理人 弁理士 東平正道(TOHEI, Masamichi) 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産株式会社内 Chiba, (JP)</p> <p>(81) 指定国 JP, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54)Title: NOVEL ADDITIVE COMPOSITIONS

(54)発明の名称 新規添加剤組成物

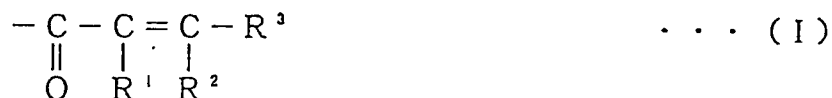


(I)

(57) Abstract

Novel additive compositions, characterized by comprising (a) a compound having in the molecule a group represented by general formula (I): (wherein R¹, R² and R³ are each hydrogen or methyl, provided at least either of R² and R³ is hydrogen), (b) an extreme-pressure agent containing sulfur and/or phosphorus, and (c) an extreme-pressure agent free from sulfur and phosphorus. Lubricating oil compositions containing the above additive compositions exhibit excellent antiseizure property, and therefore are effectively usable as metal working oils such as forging oils, press working oils, drawing oils, rolling oils, cutting oils or grinding oils; or hydraulic oils.

(a) 分子内に、一般式 (I)



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ水素原子又はメチル基を示すが、 R^2 及び R^3 の少なくとも一方は水素原子である。)

で表される基を有する化合物、及び (b) 硫黄及び／又はリンを含有する極圧性向上剤を含み、更に、(c) 成分として、硫黄及びリンを含まない極圧性向上剤を含むことを特徴とする新規添加剤組成物である。この添加剤組成物を含有した潤滑油組成物は、高い耐焼付性を有するもので、鍛造油、プレス加工油、引き抜き油、圧延油、切削油、研削油などの金属加工油や作動油として有効に使用される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		

明 細 書

新規添加剤組成物

技術分野

本発明は新規添加剤組成物に関し、更に詳しくは、耐焼付性に優れた新規添加剤組成物に関する。

背景技術

鍛造油，プレス加工油，引き抜き油，圧延油，切削油，研削油などの金属加工油においては、加工性を向上させるために鉱油，合成油，含水系油（エマルジョン，ソリューションなど）に添加剤として各種の油性剤や極圧剤が配合されている。中でも、鍛造油の添加剤では耐焼付性能が要求される。

また、内燃機関，駆動系機器（自動変速機，緩衝器，パワーステアリングなど），ギヤなどには、その作動を円滑にするために潤滑油が用いられているが、近年の高出力、高荷重下では潤滑性が不足し、潤滑面が摩擦・摩耗に晒され、焼付を起こしてしまうため、添加剤として各種の油性剤、極圧剤が配合されている。このように添加剤には高い耐焼付性能が要求される。これを解決するために、多くの添加剤が開発されているが、まだ十分に満足できるものはない。

しかし、近年、添加剤が作業環境や自然環境に与える影響も懸念されているので、その可能性があるものはできるだけ使用しないに越したことはない。特に、塩素や鉛を含んだ添加剤は、人体や自然環境に悪影響を与えることが指摘されている。また、自然環境や作業環境などへ悪影響を及ぼす可能性のあるものとしては、亜鉛，モリブデン，アルカリ金属，アルカリ土類金属が挙げられている。

本発明は、上記観点からなされたもので、高い耐焼付性を有する新規添加剤組成物を提供することを目的とするもので、更には、高い耐

焼付性を有し、かつ作業環境や自然環境にも悪影響を及ぼす可能性の少ない新規添加剤組成物を提供することも目的とするものである。

発明の開示

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、硫黄及び／又はリンを含んだ極圧性向上剤とアクリレート化合物又はメタクリレート化合物を併用することにより本発明の目的を効果的に達成しうることを見出し本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の要旨は下記の通りである。

(1) (a) 分子内に、一般式 (I)



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ水素原子又はメチル基を示すが、 R^2 及び R^3 の少なくとも一方は水素原子である。)

で表される基を有する化合物、及び (b) 硫黄及び／又はリンを含有する極圧性向上剤を含むことを特徴とする新規添加剤組成物。

(2) 更に、(c) 成分として、硫黄及びリンを含まない極圧性向上剤を含むことを特徴とする新規添加剤組成物。

(3) (b) 成分が、ハロゲン化合物を含まないものである (1) 又は (2) に記載の新規添加剤組成物。

(4) (b) 成分が、鉛化合物を含まないものである (1) ~ (3) のいずれかに記載の新規添加剤組成物。

(5) (c) 成分が、ハロゲン化合物を含まないものである (2) ~ (4) のいずれかに記載の新規添加剤組成物。

(6) (c) 成分が、鉛化合物を含まないものである (2) ~ (5) のいずれかに記載の新規添加剤組成物。

(7) (b) 成分が、金属化合物を含まないものである (1) ~ (6) のいずれかに記載の新規添加剤組成物。

(8) (c) 成分が、金属化合物を含まないものである (2) ~ (7) のいずれかに記載の新規添加剤組成物。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の実施の形態を説明する。

先ず、本発明を構成する (a) 成分の化合物は、分子内に、一般式 (I)



で表される基を有する化合物である。

上記一般式 (I) において、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ水素原子又はメチル基を示すが、 R^2 及び R^3 の少なくとも一方は水素原子である。また、上記一般式 (I) で表される基は、分子内に一つ含まれていてもよく、複数含まれていてもよい。

上記一般式 (I) で表される基を有する化合物の例としては、ポリエチレングリコールジアクリレート；ポリエチレングリコールジメタクリレート；カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジアクリレート，カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジメタクリレート；2，2-ビス（4-エチレングリコキシフェニル）プロパンジアクリレート；2，2-ビス（4-エチレングリコキシフェニル）プロパンジメ

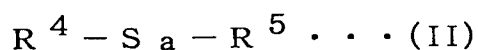
タクリレート；2，2-ビス（4-ポリエチレングリコキシフェニル）プロパンジアクリレート；2，2-ビス（4-ポリエチレングリコキシフェニル）プロパンジメタクリレート；トリス（プロピレングリコールアクリレート）グリセリンエーテル；トリス（ポリプロピレングリコールアクリレート）グリセリンエーテル；トリメチロールプロパン（エチレングリコールアクリレート）エーテル；トリメチロールプロパン（ポリエチレングリコールアクリレート）エーテル；トリメチロールプロパン（エチレングリコールメタクリレート）エーテル；トリメチロールプロパン（ポリエチレングリコールメタクリレート）エーテル；ジペンタエリスリトールアクリレート；ジペンタエリスリトールメタクリレート；カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールアクリレート；カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールメタクリレート；ペンタエリスリトール（イソステアレート，2-エチルヘキサノエート，ジアクリレート）；ジペンタエリスリトール（トリノナノエート，トリアクリレート）などを挙げることができる。中でも、加工性向上の点で、ペンタエリスリトール（イソステアレート，2-エチルヘキサノエート，ジアクリレート）；ジペンタエリスリトール（トリノナノエート，トリアクリレート）などが好ましい。

本発明においては、上記（a）成分は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

次に、本発明を構成する（b）成分のうち、硫黄を含有する極圧性向上剤としては、分子内に硫黄原子を有し、潤滑油基油に溶解又は均一に分散して、極圧性を向上させる効果を発揮しうるものであればよく、特に制限はない。このようなものとしては、例えば硫化油脂，硫化鉱油，硫化脂肪酸，硫化エステル，硫化オレフィン，ジヒドロカルビルポリサルファイド，チアジアゾール化合物，アルキルチオカルバ

モイル化合物，チオテルペン化合物，ジアルキルチオジプロピオネート化合物などを挙げることができる。ここで、硫化油脂は硫黄や硫黄含有化合物と油脂（ラード油，鯨油，植物油，魚油等）を反応させて得られるものであり、その硫黄含有量は特に制限はないが、一般に5～30重量%のものが好適である。その具体例としては、硫化ラード，硫化なたね油，硫化ひまし油，硫化大豆油，硫化米ぬか油などを挙げることができる。硫化脂肪酸の例としては、硫化オレイン酸などを、硫化エステル of the example is, sulfurized oleic acid methyl or sulfurized ricinoleic acid octyl etc. can be mentioned.

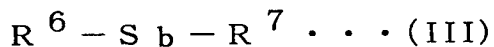
硫化オレフィンとしては、例えば、下記の一般式 (II)



(式中、 R^4 は炭素数2～15のアルケニル基、 R^5 は炭素数2～15のアルキル基又はアルケニル基を示し、 a は1～8の整数を示す。)

で表される化合物などを挙げることができる。この化合物は、炭素数2～15のオレフィン又はその2～4量体を、硫黄，塩化硫黄等の硫化剤と反応させることによって得られ、該オレフィンとしては、プロピレン，イソブテン，ジイソブテンなどが好ましい。

また、ジヒドロカルビルポリサルファイドは、下記の一般式 (III)



(式中、 R^6 及び R^7 は、それぞれ炭素数1～20のアルキル基又は環状アルキル基，炭素数6～20のアリール基，炭素数7～20のアルキルアリール基又は炭素数7～20のアリールアルキル基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよく、 b は2～8の整数を示す。)

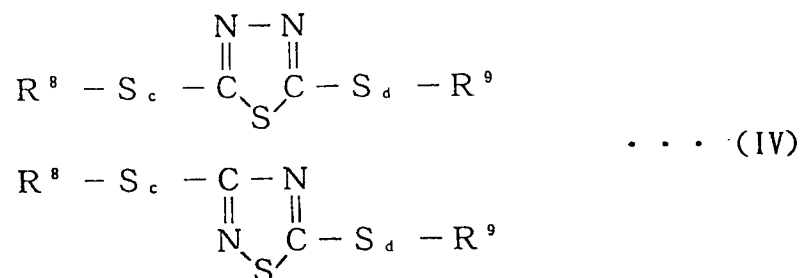
で表される化合物である。ここで、 R^6 及び R^7 がアルキル基の場合

合、硫化アルキルと称される。

上記一般式 (III) における R^6 及び R^7 の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基、各種ドデシル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、フェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基、フェネチル基などを挙げる事ができる。

このジヒドロカルビルポリサルファイドとしては、例えば、ジベンジルポリサルファイド、各種ジノニルポリサルファイド、各種ジドデシルポリサルファイド、各種ジブチルポリサルファイド、各種ジオクチルポリサルファイド、ジフェニルポリサルファイド、ジシクロヘキシルポリサルファイドなどを好ましく挙げる事ができる。

チアジアゾール化合物としては、例えば、下記一般式 (IV)



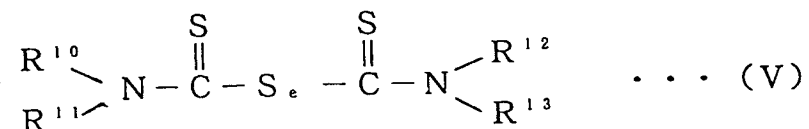
(式中、 R^8 及び R^9 は、それぞれ水素原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を示し、 c 及び d は、それぞれ 0 ～ 8 の整数を示す。)

で表される 1, 3, 4-チアジアゾールや 1, 2, 4-チアジアゾール化合物が好ましく用いられる。

このようなチアジアゾール化合物の具体例としては、2, 5-ビス(n -ヘキシルジチオ)-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビ

ス（*n*－オクチルジチオ）－1，3，4－チアジアゾール、2，5－ビス（*n*－ノニルジチオ）－1，3，4－チアジアゾール、2，5－ビス（1，1，3，3，－テトラメチルブチルジチオ）－1，3，4－チアジアゾール、3，5－ビス（*n*－ヘキシルジチオ）－1，2，4－チアジアゾール、3，5－ビス（*n*－オクチルジチオ）－1，2，4－チアジアゾール、3，5－ビス（*n*－ノニルジチオ）－1，2，4－チアジアゾール、3，5－ビス（1，1，3，3，－テトラメチルブチルジチオ）－1，2，4－チアジアゾールなどを好ましく挙げる事ができる。

アルキルチオカルバモイル化合物としては、例えば、下記一般式（V）



（式中、 $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{13}$ は、それぞれ炭素数 1 ～ 20 のアルキル基を示し、*e* は 1 ～ 8 の整数を示す。）

このようなアルキルチオカルバモイル化合物の具体例としては、ビス（ジメチルチオカルバモイル）モノスルフィド、ビス（ジブチルチオカルバモイル）モノスルフィド、ビス（ジメチルチオカルバモイル）ジスルフィド、ビス（ジブチルチオカルバモイル）ジスルフィド、ビス（ジアミルチオカルバモイル）ジスルフィド、ビス（ジオクチルチオカルバモイル）ジスルフィドなどを好ましく挙げる事ができる。

さらに、チオテルペン化合物としては、例えば、五硫化リンとピネンの反応物を、ジアルキルチオジプロピオネート化合物としては、例えば、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネートなどを挙げる事ができる。これらの中で、極圧特性の点か

ら、ジヒドロカルビルポリサルファイドが好適である。

また、硫黄と金属を含んでいるものとして、ジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛 (Zn-DTC), ジアルキルジチオカルバミン酸モリブデン (Mo-DTC), ジアルキルジチオカルバミン酸鉛, ジアルキルジチオカルバミン酸錫, ナトリウムスルホネート, カルシウムスルホネートなどを使用することもできるが、環境上好ましいものではない。

本発明において、以上の硫黄を含有する極圧性向上剤は一種、又は二種以上を組み合わせて使用してもよい。

次に、本発明を構成する (b) 成分のうち、リンを含有する極圧性向上剤としては、分子内にリン原子を有し、潤滑油基油に溶解又は均一に分散して、極圧性を向上させる効果を発揮しうるものであればよく、特に制限はない。代表的なものは、リン酸エステル類とそのアミン塩である。

リン酸エステル類は、下記の一般式 (VI) ~ (X) で表されるリン酸エステル、酸性リン酸エステル、亜リン酸エステル、酸性亜リン酸エステルを包含する。





上記一般式 (VI) ~ (X) において、 $R^{14} \sim R^{16}$ は炭素数 4 ~ 30 のアルキル基、アルケニル基、アルキルアリール基及びアリールアルキル基を示し、 $R^{14} \sim R^{16}$ は同一でも異なってもよい。リン酸エステルとしては、トリアリールホスフェート、トリアルキルホスフェート、トリアルキルアリールホスフェート、トリアリールアルキルホスフェート、トリアルケニルホスフェートなどがあり、具体的には、例えばトリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、ベンジルジフェニルホスフェート、エチルジフェニルホスフェート、トリブチルホスフェート、エチルジブチルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、ジクレジルフェニルホスフェート、エチルフェニルジフェニルホスフェート、ジエチルフェニルフェニルホスフェート、プロピルフェニルジフェニルホスフェート、ジプロピルフェニルフェニルホスフェート、トリエチルフェニルホスフェート、トリプロピルフェニルホスフェート、ブチルフェニルジフェニルホスフェート、ジブチルフェニルフェニルホスフェート、トリブチルフェニルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリデシルホスフェート、トリラウリルホスフェート、トリミリスチルホスフェート、トリパルミチルホスフェート、

トリステアリルホスフェート、トリオレイルホスフェートなどを挙げることができる。

酸性リン酸エステルとしては、具体的には、例えば2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、エチルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、オレイルアシッドホスフェート、テトラコシルアシッドホスフェート、イソデシルアシッドホスフェート、ラウリルアシッドホスフェート、トリデシルアシッドホスフェート、ステアリルアシッドホスフェート、イソステアリルアシッドホスフェートなどを挙げることができる。

亜リン酸エステルとしては、具体的には、例えばトリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリ(ノニルフェニル)ホスファイト、トリ(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリイソオクチルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、トリステアリルホスファイト、トリオレイルホスファイトなどを挙げることができる。

酸性亜リン酸エステルとしては、具体的には、例えばジブチルハイドロゲンホスファイト、ジラウリルハイドロゲンホスファイト、ジオレイルハイドロゲンホスファイト、ジステアリルハイドロゲンホスファイト、ジフェニルハイドロゲンホスファイトなどを挙げることができる。

以上のリン酸エステル類の中で、オレイルアシッドホスフェート、ステアリルアシッドホスフェートが好適である。

さらに、これらとアミン塩を形成するアミン類としては、例えば一般式 (XI) $R^{17}_n NH_3 - n \cdots$ (XI)

(式中、 R^{17} は炭素数 3 ~ 30 のアルキル基もしくはアルケニル

基、炭素数 6 ～ 30 のアリール基もしくはアリールアルキル基又は炭素数 2 ～ 30 のヒドロキシアルキル基を示し、n は 1, 2 又は 3 を示す。また、 R^{1-7} が複数ある場合、複数の R^{1-7} は同一でも異なっているいてもよい。)

で表されるモノ置換アミン、ジ置換アミン又はトリ置換アミンが挙げられる。上記一般式 (XI) における R^{1-7} のうちの炭素数 3 ～ 30 のアルキル基もしくはアルケニル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。

ここで、モノ置換アミンの例としては、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ステアシルアミン、オレイルアミン、ベンジルアミンなどを挙げることができ、ジ置換アミンの例としては、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジオクチルアミン、ジラウリルアミン、ジステアシルアミン、ジオレイルアミン、ジベンジルアミン、ステアシル・モノエタノールアミン、デシル・モノエタノールアミン、ヘキシル・モノプロパノールアミン、ベンジル・モノエタノールアミン、フェニル・モノエタノールアミン、トリル・モノプロパノールなどを挙げることができる。また、トリ置換アミンの例としては、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリオクチルアミン、トリラウリルアミン、トリステアシルアミン、トリオレイルアミン、トリベンジルアミン、ジオレイル・モノエタノールアミン、ジラウリル・モノプロパノールアミン、ジオクチル・モノエタノールアミン、ジヘキシル・モノプロパノールアミン、ジブチル・モノプロパノールアミン、オレイル・ジエタノールアミン、ステアシル・ジプロパノールアミン、ラウリル・ジエタノールアミン、オクチル・ジプロパノール

ルアミン、ブチル・ジエタノールアミン、ベンジル・ジエタノールアミン、フェニル・ジエタノールアミン、トリル・ジプロパノールアミン、キシリル・ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミンなどを挙げることができる。

また、硫黄とリンの両方を含んでいるものとして、リン硫化油脂、リン硫化オレフィンなどを挙げることができるが、本発明の（b）成分として使用できるのは当然である。

リンとハロゲン原子を含んでいるものとして、塩素化リン酸エステル、硫黄、リン及び金属を含んでいるものとして、ジアルキルジチオリン酸亜鉛（Zn-DTP）、ジアルキルジチオリン酸モリブデン（Mo-DTP）、ジアルキルジチオリン酸鉛、ジアルキルジチオリン酸錫などを挙げることができ、本発明の（b）成分として使用することもできるが、環境上好ましいものではない。

本発明において、（a）成分と（b）成分の好ましい割合については任意であるが、好ましくは（a）成分と（b）成分の合計量基準で、（a）成分は1～99重量%、（b）成分は1～99重量%である。更に好ましくは、（a）成分は10～90重量%、（b）成分は10～90重量%である。（a）成分もしくは（b）成分の配合割合が1重量%未満であるか、99重量%を超える場合は十分な極圧性向上効果が発揮されない。本発明は（a）成分と（b）成分の相乗効果によりおのおの単体より極圧効果が向上する。

本発明においては、さらに（c）成分を配合すると、効果が顕著となる。その（c）成分は、硫黄及びリンを含まない極圧性向上剤で、硫黄とリンを含有していないものである。（c）成分として、トリベンジルボレートなどのホウ素化合物、動物油、エステル油（ステアリン酸ブチル、オレイン酸モノグリセリド等）などの脂肪油、オレイン

酸、ステアリン酸などの脂肪酸、オレイルアルコール、ラウリルアルコールなどのアルコール、セチルアミンなどのアミン化合物を挙げることができる。これらの化合物のうち、好ましいものとして、エステル油、脂肪酸、アルコールなどを挙げることができる。

ハロゲン原子を含んだものとして、塩素化パラフィン、塩素化脂肪油、塩素化ジフェニル、塩素化カルボン酸誘導体、沃素化シリコーン、沃素化ベンジル、沃素化ポリブテン、フッ素化シリコーン、フッ素化脂肪酸などのハロゲン化合物、金属を含んだものとして、ナフテン酸鉛、オレイン酸鉛などの鉛化合物、ジンクアクリレートなどの亜鉛化合物、オレイン酸鉄などの鉄化合物、炭酸ナトリウムなどのアルカリ金属化合物、炭酸カルシウムなどのアルカリ土類金属化合物などを挙げることができるが、本発明の(c)成分として使用することもできるが、環境上好ましいものではない。

本発明において、(c)成分の割合については任意であるが、好ましくは(a)成分と(b)成分の合計量基準で、1～500重量%である。更に好ましくは、1～300重量%である。(c)成分の配合割合が1重量%未満であると十分な効果が発揮されず、500重量%を超える場合は(a)成分と(b)成分の効果を阻害する恐れがある。

本発明の添加剤組成物には、通常、潤滑油に使用しうる各種の公知の添加剤、例えば、酸化防止剤、防錆剤、流動点降下剤、粘度指数向上剤、清浄分散剤、金属不活性化剤、油性剤、乳化剤などを本発明の目的を阻害しない範囲で適宜配合することができる。

本発明の添加剤組成物は、単独又は基油（鉱油，合成油）に配合されて、各油剤として使用される。また、本発明の添加剤組成物に界面活性剤，殺菌剤，防腐剤等を適宜配合し、水で乳化させて使用することもできる。

この鉱油や合成油については、一般に潤滑油金属加工油の基油として用いられているものであればよく、特に制限はないが、40℃における動粘度が1～5, 000 mm²/sの範囲にあるものが好ましく、3～3, 000 mm²/sの範囲にあるものがより好ましい。粘度範囲が好ましい範囲を逸脱すると性能が劣る可能性があり、さらに、取り扱いが困難となる可能性がある。また、この基油の低温流動性の指標である流動点については特に制限はないが、低温時にも使用できる-10℃以下であるものが好ましい。

このような鉱油、合成油は各種のものがあり、用途などに応じて適宜選定すればよい。鉱油としては、例えばパラフィン基系原油、中間基系原油あるいはナフテン基系原油を常圧蒸留するか、あるいは常圧蒸留の残渣油を減圧蒸留して得られる留出油、またはこれを常法にしたがって精製することによって得られる精製油、例えば、溶剤精製油、水添精製油、脱蠟処理油、白土処理油などを挙げることができる。

一方合成油としては、例えば、ポリ α -オレフィン、 α -オレフィンコポリマー、ポリブテン、アルキルベンゼン、ポリオールエステル、二塩基酸エステル、ポリオキシアルキレングリコール、ポリオキシアルキレングリコールエステル、ポリオキシアルキレングリコールエーテル、シリコンオイルなどを挙げることができる。

これらの基油は、それぞれ単独で、あるいは二種以上を組み合わせ使用することができ、鉱油と合成油を組み合わせ使用してもよい。本発明の添加剤組成物の好ましい配合量は、基油100重量部に対して、0.1～300重量部である。少なすぎると効果がでないし、多すぎると量に見合った効果がでない場合がある。更に好ましくは、0.5～100重量部である。

【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 4

鉱油に第 1 表に示す添加剤を第 1 表に示す割合(重量部)で配合し実施例、比較例の潤滑油組成物を調製した。それらの組成物について、石油学会規格(J P I - 5 S - 4 0 - 9 3)に準拠し、シェル四球式摩擦試験機を用いて、回転数 1 8 0 0 r p m, 温度 2 5 ℃, 試験時間 1 0 秒の条件で耐焼付性能を融着荷重で評価した。その結果を第 1 表に示す。

第1表-1

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
鉱油*1	100	100	100	100	100	100	.	100	100	100	100	100
ポリサルファイド*2	5	5	.	.	5	5	100	27	10	10	10	10
リン酸エステル*3	.	.	5	5	5	5
アクリレート1*4	10	.	10	.	10	.	496	42	10	10	10	10
アクリレート2*5	.	10	.	10	.	10
脂肪酸エステル*6	5	.	.
Zn-DTP	5	.
過塩基性カルシウムスルホネート	5
融着荷重 (kg f)	620	620	620	620	800<	800<	800<	800<	620	800<	800<	800<

第1表—2

比較例	1	2	3	4
鉱油*1	100	100	100	100
ポリサルファイド*2	5	-	-	-
リン酸エステル*3	-	5	-	-
アクリレート1*4	-	-	10	-
アクリレート2*5	-	-	-	10
融着荷重 (kgf)	400	315	160	200

(注)

*1 : パラフィン系鉱油 (40℃における動粘度 $28 \text{ mm}^2 / \text{s}$)

*2 : ジー t e r t ードデシルポリサルファイド

*3 : オレイルアシッドホスフェート

*4 : ペンタエリスリトール (イソステアレート, 2-エチルヘキサノエート, ジアクリレート)

*5 : ジペンタエリスリトール (トリノナノエート, トリアクリレート)

*6 : マレイン酸ジオクチルと炭素数10の α -オレフィンの共重合体産業上の利用可能性

本発明の添加剤組成物を含有した潤滑油組成物は、高い耐焼付性を有するもので、鍛造油、プレス加工油、引き抜き油、圧延油、切削油、研削油などの金属加工油や作動油として有効に使用される。

請 求 の 範 囲

1. (a) 分子内に、一般式 (I)



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ水素原子又はメチル基を示すが、 R^2 及び R^3 の少なくとも一方は水素原子である。)

で表される基を有する化合物、及び (b) 硫黄及び／又はリンを含有する極圧性向上剤を含むことを特徴とする新規添加剤組成物。

2. 請求項 1 の組成物に、更に、(c) 成分として、硫黄及びリンを含まない極圧性向上剤を含むことを特徴とする新規添加剤組成物。

3. (b) 成分が、ハロゲン化合物を含まないものである請求項 1 又は 2 に記載の新規添加剤組成物。

4. (b) 成分が、鉛化合物を含まないものである請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の新規添加剤組成物。

5. (c) 成分が、ハロゲン化合物を含まないものである請求項 2 ～ 4 のいずれかに記載の新規添加剤組成物。

6. (c) 成分が、鉛化合物を含まないものである請求項 2 ～ 5 のいずれかに記載の新規添加剤組成物。

7. (b) 成分が、金属化合物を含まないものである請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の新規添加剤組成物。

8. (c) 成分が、金属化合物を含まないものである請求項 2 ～ 7 のいずれかに記載の新規添加剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/00182

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C10M141/08, 141/10, 129/74, 135/22, 137/04 // C10N30:06, 40:20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C10M129/68, 141/08, 141/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO, 96/41851, A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 27 December, 1996 (27. 12. 96) & EP, 842999, A1	1-8
Y	Toshio Sakurai, "Sekiyu Seihin Tenkazai", reprint edition, Tokyo: Sachi Snobou, 1974, p.190-212	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 March, 1999 (19. 03. 99)Date of mailing of the international search report
30 March, 1999 (30. 03. 99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/00182

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁶ C10M141/08, 141/10, 129/74, 135/22, 137/04 // C10N30:06, 40:20		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁶ C10M129/68, 141/08, 141/10		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO, 96/41851, A1 (出光興産株式会社) 27.12月.1996(27.12.96) & EP, 842999, A1	1-8
Y	桜井俊男「石油製品添加剤」再版, 東京: 幸書房, 1974, p. 190-212	1-8
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 19.03.99	国際調査報告の発送日 30.03.99	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 高堀 栄二 電話番号 03-3581-1101 内線 3444	4H 9547